

CFC 123-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP4126756
Publication date: 1992-04-27
Inventor(s): NAKAMICHI MOTONORI; others: 01
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4126756
Application Number: JP19900244088 19900917
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L55/02 ; C08L25/08 ; C08L33/10 ; C08L33/20
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title composition excellent in impact resistance, the thermal stability in its molding, etc., comprising a graft copolymer with specific monomers grafted to a rubbery polymer and a copolymer with specific monomers as the essential components.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) a graft copolymer where A1: a rubbery polymer has been grafted with A2: acrylonitrile monomer and A3: an aromatic vinyl monomer (pref. styrene), or, the component A1 has been grafted with the components A2 and A3 and A4: another monomer having unsaturated bond (e.g. methyl acrylate) and (B) a copolymer with the components A2 and B1: a methacrylic ester monomer (pref. methyl methacrylate) as the essential components and, where appropriate, furthermore, containing the component(s) A3 and/or A4, with the components A2, B1 and A3+A4 accounting for 45-80wt.%, 55-10wt.% and ≤ 20 wt.% of the components other than the component A1, respectively, and the component A1 accounting for 10-35wt.% of the total components.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平4-126756

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 55/02
25/08
33/10
33/20

識別記号

LME
LDY
LJN
LJC

庁内整理番号

7142-4J
9166-4J
7242-4J
7242-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 耐フロン123性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-244088

⑰ 出 願 平2(1990)9月17日

⑱ 発 明 者 仲 道 元 則 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 七 澤 淳 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

耐フロン123性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. ゴム質重合体(B)にアクリロニトリル単量体(A)及び芳香族ビニル単量体(S)がグラフトしてなるか、又は(B)に(A)、(S)及び不飽和結合を有するその他の単量体(E)がグラフトしてなるグラフト共重合体(I)、

(A)及びメタクリル酸エステル単量体(ME)からなるか、(A)、(ME)及び(S)からなるか、(A)(ME)及び(E)からなるか、又は(A)、(ME)、(S)及び(E)からなる共重合体(II)よりなる樹脂組成物であって

$$a. (A) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \} \\ = 45-80 \text{重量\%}$$

$$b. (ME) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \} \\ = 55-10 \text{重量\%}$$

$$c. \{ (S) + (E) \} / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \} = 20 \text{重量\%以下}$$

$$d. (B) / \{ (B) + (A) + (S) + (ME) + (E) \} \\ = 10-35 \text{重量\%}$$

であることを特徴とする耐フロン123性熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フロン123に対し、耐性を有する樹脂組成物、さらに詳しくは、フロン123におかされにくく、耐衝撃性に優れ、かつ、通常の押し出し成形や射出成形時に優れた熱安定性を有し、吸湿にともなう物性の変化がなく、生産性、塩析性に優れた、ゴム質重合体にアクリロニトリル単量体と芳香族ビニル単量体などがグラフトしたグラフト共重合体と、アクリロニトリル単量体とメタクリル酸エステル単量体を必須成分とする共重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、フロンは冷媒、洗淨剤、発泡剤などに用いられているが、最近フロンによるオゾン層破壊

という環境問題が生じてきており、水素原子を含まない特定フロンの使用について規制、廃止の動きがあり、それらの代替品として水素原子を含むフロンの使用がなされつつある。

例えば、発泡ポリウレタンや発泡ポリスチレンなどの樹脂発泡体を製造する際、従来発泡剤として主に使用されてきたフロン11 (CCl_3F) に代わり、最近では水素原子を含むフロン123 (CF_3CHCl_2) に置き換えがなされつつある。

発泡剤としてフロンガスを用いる場合、発泡直後の発泡体の気孔には、フロンガスが充填しており、これらが徐々に大気に放出されるため、この発泡体と接触する他の樹脂材料は長期間にわたって該フロンガスの影響下におかれる。

フロン123はフロン11と比較して樹脂に対する溶解力、拡散力が著しく高いため、このフロン123を用いて発泡させて得られた樹脂発泡体と、例えばポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂等の樹脂成形品とが接触する際、これらの樹脂成形品はフロン123を

吸収して強度や剛性などの機械的物性を著しく低下したり、成形品表面が溶解するという問題が生じてくる。

フロン123吸収量が10重量%以下の樹脂として例えばポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、高ニトリル樹脂(例えばバーレックス、三井東圧製、商品名)などが知られている。

しかしながら、ポリアミド樹脂は、結晶性のため射出成形法には適用可能だが真空成形法やシート成形法への適用は困難であり、さらに吸湿性であるためこの理由により剛性が低下するという傾向がみられるなどの欠点を有する。

また、ポリプロピレン樹脂は一般に耐衝撃性にたいへん劣り、またゴム補強して耐衝撃性を高めた場合は剛性が劣り、耐衝撃性-剛性のバランスの良いものが得られず、また、断熱発泡体としてポリウレタンを用いた場合、界面の密着強度が劣る等の欠点を有する。

ポリ塩化ビニル樹脂、高ニトリル樹脂は熱安定

性に劣り、加工時や成形時に熱分解、熱架橋を起こし易いという欠点を有し、このような樹脂材料をフロン123と接触するような用途に用いる場合、その使用が制限されることは免れえないという問題が生じる。

さらに、高ニトリル樹脂では、製造方法として、例えば乳化重合でゴム質重合体にグラフトさせる成分としてアクリロニトリル以外にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等を用いる場合、特開昭55-71709号、特開平1-167318号、特公昭59-21331号公報に開示の方法では生産性、塩析性に劣る、高価である等の欠点も有する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、フロン規制のため特定フロンに代わって使用されつつあるフロン123におかされにくく、耐衝撃性に優れ、かつ、スチレン系樹脂やアクリレート系樹脂材料に匹敵する成形加工性を有し、通常の押し出し成形や射出成形時における熱安定性に優れるとともに、ポリアミド系樹脂のように吸湿による物性の変化を伴わず、生産性、

塩析性に優れた耐フロン123性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、フロン123に耐性を有し、耐衝撃性に優れ、かつ、通常の押し出し成形や射出成形時の熱安定性に優れる上、吸湿にともなう物性の変化を伴わず、生産性、塩析性に優れた熱可塑性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は

(I) ゴム質重合体(B) にアクリロニトリル単量体(A) 及び芳香族ビニル単量体(S) がグラフトしてなるか、又は(B) に(A)、(S) 及び不飽和二重結合を有するその他の単量体(E) がグラフトしてなるグラフト共重合体(I)

(A) 及びメタクリル酸エステル単量体(ME) からなるか、(A)、(ME) 及び(S) からなるか、(A)、(ME) 及び(E) からなるか、又は(A)、(ME)、(S) 及び(E) からなる共重合体(II) よりなる樹脂組成物であって

- a. $(A) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \}$
=45-80重量%
- b. $(ME) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \}$
=55-10重量%
- c. $\{ (S) + (E) \} / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \}$
=20重量%以下
- d. $(B) / \{ (B) + (A) + (S) + (ME) + (E) \}$
=10-35重量%

であることを特徴とする耐フロン123性熱可塑性樹脂組成物

(2) 芳香族ビニル単量体がスチレンである前記第(1)項記載の耐フロン123性樹脂組成物

(3) メタクリル酸エステル単量体がメタクリル酸メチルである前記第(1)、(2)項記載の耐フロン123性樹脂組成物

(4) 前記第(1)、(2)、(3)項記載の樹脂組成物にチタン酸化物、カーボンブラック等を添加することにより着色した樹脂成形材料である。

以下、本発明を詳細に説明する。

量体(E)とは、二重結合、又は三重結合、又は共役結合を有する単量体のことで、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、n-シクロヘキシルマレイミド、n-フェニルマレイミド等のn-置換マレイミド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン等のオレフィン等が挙げられる。

熱可塑性樹脂組成物中のゴム質重合体を除く部分において、アクリロニトリル単量体の重量分率、すなわち $(A) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \}$ が、45-80重量%の範囲にあることが必要であり、好ましくは、50-75重量%の範囲である。

アクリロニトリル単量体の重量分率が45%未満であると、耐フロン123性が劣り、その成形材料は使用に耐えない。

本発明に用いるゴム質重合体(B)としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体といったジエン系ゴム質重合体、アクリル酸ブチル-アクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のアクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴムといった飽和ゴム質重合体が挙げられる。

本発明において芳香族ビニル単量体(S)の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン等の α -アルキルスチレン、p-メチルスチレン等の核置換スチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、好ましくはスチレンである。

本発明においてメタクリル酸エステル単量体(ME)の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられるが、好ましくは、メタクリル酸メチルである。

本発明において不飽和結合を有するその他の単

またアクリロニトリル単量体の重量分率が80重量%を越えると本発明にかかる樹脂組成物の成形性の低下、加熱時の着色等の問題が生じ好ましくない。

熱可塑性樹脂組成物中のゴム質重合体を除く部分において、メタクリル酸エステル単量体の重量分率、すなわち $(ME) / \{ (A) + (S) + (ME) + (E) \}$ が55-10重量%の範囲にあることが必要である。樹脂中のアクリロニトリル重量分率が同じでそれ以外の成分がメタクリル酸エステルの場合とメタクリル酸エステル以外の成分の場合、例えば、樹脂中のアクリロニトリル重量分率が50重量%で同一であるAM(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)樹脂とAS(アクリロニトリル-スチレン)樹脂と比較するとフロン123飽和気相中、20℃で24時間放置後の樹脂のフロン123の単位体積あたりの吸収量は、AM樹脂の方が極めて少なくフロン123に対する耐性の面で有利である。

尚、耐フロン123性に関して、アクリロニトリル重量分率を大きくした方が有効であるが、そ

のことによる熱劣化の回避手段として、また流動性向上の点で、メタクリル酸エステル共重合は有効と思われ、メタクリル酸エステル重量分率は上記範囲にあることが好ましい。

$\{(S)+(E)\} / \{(A)+(S)+(ME)+(E)\}$ は20重量%以下である。この値が20重量%を越える場合は相対的に(A)及び(ME)の値が小さくなるのであるから、耐フロン123性の面で不利になる。

熱可塑性樹脂組成物において、ゴム質重合体の重量分率、即ち $(B) / \{(B)+(A)+(S)+(ME)+(E)\}$ が10-35重量%であることが必要である。

ゴム質重合体の重量分率が10重量%未満であると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐フロン123性が低下し、さらに耐衝撃性も低下してしまい、その成形材料は、耐フロン123性、耐衝撃性が必要な用途に使用することは好ましくない。また、ゴム質重合体の重量分率が35重量%を越えると、流動性が低下し、成形性の面で好ましくない。

熱可塑性樹脂組成物において、グラフト重合体(I)を製造するにあたり、ゴム質重合体(B)に

グラフトする成分としてアクリロニトリル(A)以外に芳香族ビニル(S)が必要である。ただし場合によってはその他に不飽和結合を有するその他の単量体(E)をグラフト成分として用いてもかまわない。

ゴム質重合体にアクリロニトリル、芳香族ビニルをグラフトさせる場合、使用ゴム質重合体に対する水比 $\{(使用ゴム質重合体重量) / (使用水重量)\}$ 、使用ゴム質重合体に対する単量体比 $\{(使用ゴム質重合体重量) / (使用単量体重量)\}$ が高い重合が可能であり、例えば製造例I-1では、ゴム質重合体に対する水比で0.25、ゴム質重合体に対する単量体比で1.0であり、また通常に用いる石鹼、例えばロジン酸カリウム等を用いることが可能であるため、高い生産性を有し、塩析性に問題なく、洗浄による石鹼の除去が容易であるため、グラフト共重合体(I)と共重合体(II)をブレンドすることで、安価で熱安定性に優れた、実施例にあるような耐フロン123樹脂組成物を提供することが可能である。

上記のようにグラフト共重合体(I)と共重合体(II)をブレンドする方法に対し、グラフト共重合体(I)と共重合体(II)のブレンドを行わず、目的ゴム質重合体重量分率の熱可塑性樹脂組成物を、ゴム質重合体にアクリロニトリル、芳香族ビニル、メタクリル酸エステルを必須成分としてグラフトさせることで直接得る場合、ゴム質重合体、単量体の割合が請求項1のa-d項に記載の範囲であっても、使用ゴム質重合体に対する単量体比が高い場合、例えば0.43である場合、重合安定性が悪く、重合途中で凝固現象が生じてしまう。

また、使用ゴム質重合体に対する単量体比が低い場合、例えば0.12である場合、重合は可能であるが、ゴム質重合体の重量分率が低いため耐衝撃性に劣り、また生産性という点からも好ましくなく、また重合する際、特殊な石鹼、例えば、ポリビニルピロリドンやポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等を用いなければならないため、石鹼自体が高価でありかつ、塩析性に難があり、

さらに洗浄による石鹼の除去が容易でないため、樹脂中に石鹼が残り熱安定性に劣るという欠点を有する。

また、グラフト共重合体(I)を製造するにあたり、使用ゴム質重合体に対する単量体比は4.0以下であることが好ましい。4.0を越えると、グラフト率において20%以上の(I)を得ることが難しくなることがあり、また、グラフト率で20%を下まわるグラフト共重合体(I)と共重合体(II)とをブレンドして得た熱可塑性樹脂組成物は、(I)と(II)との相溶性が劣り、耐衝撃性の点で劣ることがある。

本発明でいうグラフト率とは、一定重量の樹脂をアセトンに溶解し、アセトン不溶分を遠心分離器を用いて分離し、乾燥、秤量して次式より求められる。

$$\text{グラフト率}(\%) = \left\{ \frac{\text{アセトン不溶分重量}}{\text{ゴム質重合体重量}} - 1 \right\} \times 100$$

また、該組成物の分子量については樹脂組成物中のアセトン可溶分だけを取り出し、0.5重量%

濃度のアセトニトリル溶液における30℃での還元粘度〔 η_{sp}/c 〕が0.20-0.80dl/gの範囲にあることが適当であり、好ましくは0.30-0.75dl/g、さらに好ましくは0.35-0.60dl/gの範囲にあることが望ましい。還元粘度が0.20dl/gより小さいと耐フロン123性が充分でないことがあり、0.80dl/gを超えると流動性が低下し好ましくないことがある。

また、グラフト共重合体(I)と共重合体(II)のAN(アクリロニトリル)重量分率は必ずしも一致する必要はない。例えばグラフト共重合体(I)がABS(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)樹脂、共重合体(II)がAM樹脂の場合、実施例の範囲でAN(アクリロニトリル)重量分率が異なっても、耐衝撃性の低下はみられず、射出成形品に対して剝離も観察されず好ましいが、しかし、比較例5のようにAN重量分率が30重量%以上異なると、耐衝撃性の低下がみられることがある。この時使用したAM樹脂中のAN重量分率が、比較例1のように40重量%以下だと

フロン123に溶解し、耐フロン123性樹脂として好ましくなく、比較例2のように80重量%以上になると熱架橋を起こし、DMF(ジメチルホルムアミド)不溶分を生じ、熱安定性の面から好ましくないことがある。

熱可塑性樹脂組成物において、ゴム質重合体を除く部分中のAN重量分率は元素分析により求めることができる。グラフト共重合体(I)と共重合体(II)のAN重量分率が異なる場合、全体のAN重量分率は、樹脂組成物中のアセトン可溶分について、液体クロマトグラフィーによりそれぞれの共重合体を分離後、独立に元素分析により求めたAN重量分率より求めることができる。

熱可塑性樹脂組成物中のゴム質重合体の重量分率は、赤外線分光光度計を用い実測可能であり、実際各成分配合比に基づく計算値とよく一致している。

上記、グラフト共重合体(I)、共重合体(II)の重合方法及び重合条件は溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の方法を回分式または連続

式から適宜選択することができる。

グラフト共重合体(I)と共重合体(II)との配合は、公知の混合混練方法から選択してよい。粉末、ビーズ、フレーク、またはペレットになったこれら共重合体1種または2種以上の混合物は単軸、二軸押し出し機等の押し出し機、または、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロールミル等の混練機等により組成物とすることができる。また、場合によっては乳化重合を終えたこれらの共重合体同士をラテックスの状態で配合、析出、洗浄、乾燥して混練する方法も採ることができる。

さらに、該成形材料の成形方法については特に制限はなく、従来慣用とされている方法、例えば射出成形、押し出し成形、シート成形など任意の方法を用いることができる。

この樹脂を例えば冷蔵庫の内箱用途として使用する場合、樹脂を白色にするために二酸化チタンを添加し、使用してもかまわない。同様に、冷蔵庫の外板、例えばドア、天板使用する場合、白色または黒色にするために二酸化チタンまたはカー

ボンブラック等を添加してもかまわない。ただし、使用用途、着色剤の種類は上記のものに限定されない。

また、この樹脂に酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、熱安定剤等の添加剤、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の無機系充填剤を含むことは任意である。

(実施例)

次に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらの例によってなんら限定されるものではない。尚、以下に用いる部数は重量部数を表す。

実施例1

(グラフト共重合体I-1の製造方法)

ポリブタジエンゴムラテックスゴム固形分50重量部(以下重量部を全て部と略す。)、脱イオン水100部、ロジン酸カリウム0.3部を還流冷却器付き重合槽に入れ、気相を窒素置換しながら70℃に昇温した。アクリロニトリル30、スチレン20部、ヒードデシルメルカプタン0.5部、クメンハイド

ロパーオキサイドを0.20部からなるの混合液及び脱イオン水 100部に、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシネート 0.1部、硫酸第1鉄 0.005部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.05部を溶解してなる水溶液を7時間にわたって連続追添加しながら反応をさせた。この間反応温度を70℃にコントロールし、追添終了後さらに後重合を1時間行うことで反応を完結させた。

(共重合体Ⅱ-1の製造方法)

還流冷却器付き重合槽に、脱イオン水 150部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(商品名ラビゾール) 2部をいれ、気相部を窒素置換しながら70℃に昇温した。70℃に到達後、アクリロニトリル50部、メタクリル酸メチル50部、リードデシルメルカプタン 1.2部、クメンハイドロパーオキサイド0.15部からなる混合液及び脱イオン水 100部に、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシネート 0.1部、硫酸第1鉄0.05部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.05部を溶解してなる水溶液を8時間にわたって連続追添加しながら反応さ

せた。この間反応温度を70℃にコントロールし、追添終了後さらに後重合を1時間行うことで反応を完結した。

得られたグラフト共重合体ラテックスⅠ-1と共重合体ラテックスⅡ-1をラテックスのまま、樹脂組成物中におけるゴム質重合体の重量分率が26%になるように混合し、塩析、脱水、乾燥を行い二軸押し出し機で混練しながら共重合体組成物のペレットを作成した。この組成物のペレットから、射出成形機及び圧縮成形機を用い、物性測定用の試験片を作成した。

物性は下記のとおり測定した。

(耐フロン123性)

圧縮成形しアニールした試験片(12.7×1.0 mm:厚さ)の中央部をガーゼで覆い、その外側をサララップ(旭化成製、商品名)で覆って、試験片に0.75%歪がかかる荷重をかけた後、フロン123を注射器で注入してクリープ試験を行い、注入後から試験片の破断までの時間を測定した。

試験中、ガーゼが乾燥しないように時々、フロ

ン123の注入を行った。

(熱安定性)

試料5gを240℃真空乾燥機内に1.5時間放置した後取り出し、DMFへの溶解性を観察し熱安定性を次のように評価した。

○: DMF不溶分生じない

×: DMF不溶分生じる

(耐衝撃性)

A S T M D-256 による1/4"アイゾット衝撃強度(ノッチ付き23℃)

(流動性)

J I S K7210(220℃、10kg荷重)に従って行った。

第5表には、評価の定義を示した。

実施例2-14、比較例1-15

(グラフト共重合体Ⅰ-2~Ⅰ-14、共重合体Ⅱ-2~Ⅱ-12の製造例)

それぞれ使用する単量体の種類、量を変え、製

造例Ⅰ-1、Ⅱ-1と同様に製造した。ただし、製造例Ⅰ-11は重合初期に加える脱イオン水の量を100部から200部に増やし、製造例Ⅰ-12、13は、石鹼としてロジン酸カリウム0.3部の代わりに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部とポリビニルピロリドン0.6部を用い、また重合初期に加える脱イオン水の量を100部から200部に増やし重合を行った。

以上の結果を表1、2に示した。

製造例Ⅰ-11とⅠ-13は、重合途中に凝固現象が生じ評価できなかった。

実施例2-14、比較例1-15においては表3、4に示す組成物及びこれらの組成物からなる試験片を、実施例1に記載したと同様の操作により製造した。また評価についても実施例1と同様にし

て行った。

評価の結果も表3、4に示した。

表中の数字は重量%の値を示す。

第5表には評価の定義を示した。

表 1 グラフト共重合体 (I) 製造例

単位: 重量部

	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13
ポリブタジエンラテックス (固形分)	50	50	50	50	50	50	30	30	60	70	10	10	30
アクリロニトリル量	30	25	35	40	20	45	42	56	20	21	45	45	35
その他のモノマー種	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	MMA/ST	MMA/ST	MMA/ST
上記モノマー量	20	25	15	10	30	5	28	14	20	9	35/10	35/10	25/10
1-ドデシルメルカプトン量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.6	1.6	0.6	0.8	1.6	1.6	1.6

ST: スチレン、MMA: メタクリル酸メチル

表 2 共重合体 (II) 製造例

単位: 重量部

	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11	II-12
アクリロニトリル量	50	60	70	40	80	45	50	50	50	60	60	60
単量体種	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	EMA	BMA	ST	BA	MA	MAA
上記量	50	40	30	60	20	55	50	50	50	40	40	40

MMA: メタクリル酸メチル、EMA: メタクリル酸エチル、BMA: メタクリル酸ブチル、ST: スチレン、

BA: アクリル酸ブチル、MA: アクリル酸メチル、MAA: メタアクリル酸

表 3

	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
グラフト共重合体 (I) 種	I-1	I-1	I-1	I-4	I-1	I-2	I-3	I-1	I-1	I-4	I-12	I-2	I-13	I-8
共重合体 (II) 種	II-1	II-1	II-1	II-3	II-7	II-1	II-1	II-3	II-2	II-3	II-6	II-6	II-6	II-3
配合比 (I/II)	52/48	40/60	30/70	52/48	52/48	52/48	52/48	52/48	52/48	20/80	55/45	52/48	20/80	70/30
(A) / { (A) + (S) + (ME) + (B) } (重量%)	54	52	52	77	54	50	57	67	60	71	47	47	47	76
(ME) / { (A) + (S) + (ME) + (B) } (重量%)	32	38	41	19	32	32	32	19	26	27	37	36	51	11
{ (S) + (B) } / { (A) + (S) + (ME) + (B) } (重量%)	14	10	7	4	14	18	11	14	14	2	16	18	2	13
(B) / { (A) + (S) + (ME) + (B) } (重量%)	26	20	15	26	26	26	26	26	26	10	33	26	14	21
耐フロン123性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○
流動性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○

表 4

	比 較 例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
グラフト共重合体 (I) 種	I-2	I-3	I-1	I-1	I-5	I-5	I-6	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-7	I-8	I-12
共重合体 (II) 種	II-4	II-5	II-1	II-1	II-3	II-4	II-3	II-9	II-8	II-10	II-11	II-12	—	—	—
配合比 (I/II)	52/48	52/48	16/84	80/20	40/60	52/48	65/35	52/48	52/48	52/48	52/48	52/48	100/0	100/0	100/0
(A) / { (A) + (S) + (ME) + (E) } (重量%)	47	76	51	56	62	40	81	60	60	60	60	60	60	80	50
(ME) / { (A) + (S) + (ME) + (E) } (%)	39	13	46	17	23	41	5	0	0	0	0	0	0	0	39
{ (S) + (E) } / { (A) + (S) + (ME) + (E) } (%)	14	11	3	27	15	19	14	40	40	40	40	40	40	20	11
(B) / { (A) + (S) + (ME) + (E) + (B) } (%)	26	26	8	40	20	26	26	26	26	26	26	26	30	30	10
耐フロン123性	×	○	×	○	△	×	○	×	×	×	×	×	×	△	○
熱安定性	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	×	×
耐衝撃性	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
流動性	○	○	○	×	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○

表 5 評価の定義

	○	△	×
耐フロン123性	800秒以上	400秒以上 800秒未満	400秒未満
熱安定性	DMF不溶 分生じない	—	DMF不溶 分生じる
耐衝撃性 kg・cm/cm	15以上	10以上 15未満	10未満
流動性 g/10分	10以上	3以上 10未満	3未満

(発明の効果)

本発明はフロン123に対し耐性を有し、耐衝撃性に優れ、さらにスチレン系樹脂やアクリレート系樹脂材料に匹敵する成形加工性、かつ通常の押し出し成形や射出成形に優れた熱安定性を有し、吸湿に伴う物性の変化なく、生産性、塩析性に優れた特徴をもつ樹脂組成物である。

本発明の樹脂成形品はこのような特徴を有することから、フロン123を用いて発泡させて得られる発泡体と接触して使用されるような用途、例えば冷蔵庫内箱に好適に用いることが可能である。

手続補正書(自発)

平成2年10月2日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 02-244088
平成2年9月17日出願の特許願(1)

2. 発明の名称
耐フロン123性樹脂組成物

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役 弓 倉 礼 一

4. 代理人

〒100 東京都千代田区有楽町1-1-2

旭化成工業株式会社 特許部内

(7676) 弁理士 渡 辺 一 雄

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

明細書を下記のとおり訂正する。

- 1) 第11頁第19行「グラフト重合体」を「グラフト共重合体」に訂正する。
- 2) 第16頁第11行「クロルト」を「クロマト」に訂正する。
- 3) 第18頁第19行「30」を「30部」に訂正する。
- 4) 第23頁表1の最左欄下から第2, 3行「モノマー」をそれぞれ「単量体」に訂正する。
- 5) 同頁下から第2行「BMAメタクリル酸ブチル:、STスチレン:」を「BMA:メタクリル酸ブチル、ST:スチレン」に訂正する。
- 6) 同頁下から第1行目「BA アクリル酸ブチル:」を「BA:アクリル酸ブチル」に訂正する。
- 7) 同頁同行「アクリル酸メチルMAA」を「アクリル酸メチル、MAA」に訂正する。

以 上